



INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

GUILHERME ADALBERTO BRAUN

**ESTUDO DA MOBILIDADE DO CROMO EM SOLO TRATADO COM LODO DE
CURTUME**

Novo Hamburgo

2012

GUILHERME ADALBERTO BRAUN

**ESTUDO DA MOBILIDADE DO CROMO EM SOLO TRATADO COM LODO DE
CURTUME**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Industrial Química,
com ênfase em Gerenciamento Ambiental.

Orientadora: Prof^a Dra. Liane Bianchin

Novo Hamburgo

2012

GUILHERME ADALBERTO BRAUN

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Industrial Química, com o título: **Estudo da mobilidade do cromo em solo tratado com lodo de curtume**, submetido ao corpo docente da Universidade FEEVALE, como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Gerenciamento Ambiental.

Aprovado por:

Professora Dra. Liane Bianchin
(Orientadora)

Professor Me. Cláudio Marcos Lauer Junior (Banca Examinadora)
Universidade Feevale

Professora Me. Regina Cánovas Teixeira (Banca Examinadora)
Universidade Feevale

Professor Dr. Roberto Harb Naime (Banca Examinadora)
Universidade Feevale

Novo Hamburgo, 05 de dezembro de 2012.

Dedico este trabalho a minha família, à minha mãe Hilda e meu pai Pedro, que me inspiram com as suas histórias de luta e dedicação, que sempre batalharam para que eu tivesse uma boa educação. A minha esposa Tieli, pelo amor e dedicação e a minha linda filhinha Anielly, fonte de inspiração e motivação.

AGRADECIMENTOS

São muitos os que eu precisaria agradecer, contando que foi longa a minha caminhada até aqui. Desta forma, me perdoem os que não forem citados, mas é necessário um recorte, para uma lembrança especial a aqueles que estiveram comigo desde o início e aqueles que entraram na minha vida durante o percurso e permanecem até hoje.

A Deus por me guiar e capacitar a alcançar mais este objetivo, por sempre estar ao meu lado.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais amados, por todo incentivo e principalmente muito amor. Por proporcionar este momento único, que é estudar, que é a herança mais bela que podem nos deixar: a educação e o caráter.

Agradeço muito a minha esposa Tieli, uma mulher maravilhosa, companheira e que muito cooperou para a minha evolução.

A minha filhinha Anielly, tão meiga e querida, fonte de energia para recarregar as baterias, minha inspiração e motivação. Ela é a coisa mais bela que veio para nos completar.

Ao meu irmão Henrique e a minha cunhada Denise, muito importante na conclusão desta caminhada.

A minha querida sogra, por cuidar tão bem da nossa querida Ani, enquanto eu estava empenhado na realização do TCC e a minha esposa em aula.

Agradeço em especial a professora Dra. Liane Bianchin, minha orientadora, que em nenhum momento me deixou desanimar, pela confiança demonstrada, carinho dedicação e paciência. Preciso abrir um parêntese e tecer um comentário desta pessoa maravilhosa que se chama Liane Bianchin (Lili), nos conhecemos a 16 anos, provando que existe amizade entre professor e aluno, sempre dedicada e pronta a ajudar a todos, muito obrigado.

Ao Sr. Sérgio Zaca e Dona Magali Zaca da empresa Zas Couros Ltda, pessoas fantásticas, que sempre demonstraram carinho por mim e pela minha família.

Ao pessoal da Central Analítica da Universidade Feevale, em especial a Júlia, a Naira e o Rodrigo, pela dedicação em todas as análises.

Aos amigos que sempre estão ao meu lado em todos os momentos, bons e ruins! Em especial para o Anderson, Cléber, Juliano e Mário, valeram as dicas e a forças.

Ao Sr. Claudinei M. Baldissera do EMATER de Campo Bom pelas informações sobre as características e classificação do solo utilizado no experimento e pelas dicas de cultivo das espécies apropriadas para o período em que se deu o estudo.

A Professora Me. Regina Cánovas Teixeira, pelas dicas e por aceitar prontamente em fazer parte da banca examinadora.

Ao Professor Dr. Roberto Harb Naime, por mostrar interesse pelo estudo e prontamente aceitar o convite a fazer parte da banca examinadora.

Ao Professor Me. Claudio Marcos Lauer Junior, pelas dicas e por aceitar o convite a fazer parte da banca examinadora.

A todos as professores do curso, pelos ensinamentos, não somente para minha formação profissional, mas também para a vida.

Enfim, meu muito obrigado a todos, por fazerem parte deste momento tão importante da minha vida! Que Deus abençoe a todos.

*"Determine que, algo pode e deve ser feito e, então, você
achará o caminho para fazê-lo"*

(Abraham Lincoln)

RESUMO

O processamento de peles gera uma grande quantidade de resíduos, com a possibilidade de contaminação ambiental, caso não sejam tratados adequadamente. A utilização dos mesmos na agricultura pode ser uma forma viável de ciclagem no ambiente. Este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a mobilidade do cromo em solos tratados com lodo de curtume. O estudo foi conduzido em unidades experimentais, sob condições climáticas naturais, com três repetições. O solo utilizado no experimento é classificado como Planossolo Háplico Eutrófico espessarênico, proveniente da cidade de Campo Bom. As unidades experimentais consistiram-se de tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e 60 cm de altura, contendo 4,71 dm³ de solo disposto em três camadas intercaladas de 20 cm, de forma a simular a distribuição vertical do solo em condições naturais. As adições de lodo de curtume foram de modo atingir as seguintes quantidades de cromo em t ha⁻¹: T1 Testemunho sem adição de cromo; T2 0,5 t ha⁻¹ de cromo; T3 1,0 t ha⁻¹ de cromo; T4 2,0 t ha⁻¹ de cromo. Nos tratamentos foram cultivados milheto (*Pennisetum glaucum*), uma gramínea, onde foram avaliados os teores de Cr nas raízes e parte aérea. Os resultados indicam que nos tratamentos com adição de lodo de curtume, o cromo permaneceu estável não atingindo a última camada avaliada do solo. A ação do lodo como corretivo de acidez foi observada nas camadas superficiais e o milheto, preliminarmente, demonstrou potencial como espécie fitorremediadora para áreas contaminadas como resíduos cromados.

Palavras chave: Resíduos de curtume; Cromo; Mobilidade de metais.

ABSTRACT

The processing of leather generates a large amount of residues, with the possibility of environmental contamination if not properly treated. The use of these in agriculture can be a viable form of recycling in the environment. This study was conducted in order to investigate the mobility of chromium in soils treated with tannery sludge. The experiment was conducted in experimental units under natural climatic conditions, with three repetitions. The soil used in the experiment is classified as Albaqualf, and it is from the city of Campo Bom. The experimental units consisted in PVC pipes with 10 cm of diameter and 60 cm in height containing 4.71 dm³ of soil disposed in three 20 cm interspersed layers in order to simulate the vertical distribution of the soil under natural conditions. The additions of tannery sludge were to achieve the following amounts of chromium in t ha⁻¹: T1 control without the addition of chromium; T2 0.5 t ha⁻¹ of chromium; T3 1.0 t ha⁻¹ of chromium; T4 2.0 t ha⁻¹ of chromium. The treatments were cultivated pearl millet (*Pennisetum glaucum*), a gramineous, where they were evaluated the levels of Cr in the roots and shoots. The results indicate that with addition of tannery sludge, chromium remained stable without reaching the final layer of soil evaluated. The effect of sludge as acidity corrective was observed in the superficial layers and preliminarily the pearl millet showed potential as phytoremediation species for contaminated areas with chromium residues.

Key words: Tannery sludge; Chromium; Metal mobility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma básico do processo do setor de ribeira e curtimento	18
Figura 2 - Fluxograma básico do processo do setor de recurtimento ou acabamento molhado.....	19
Figura 3 -Vista da camada de 0 - 20 cm.	34
Figura 4 - Vista da camada de 20 - 40 cm	34
Figura 5 - Vista da camada de 40 - 60 cm.	35
Figura 6 - Vista do experimento com três repetições de cada tratamento.	37
Figura 7 - Fim do ciclo de germinação e início das análises.	38
Figura 8 - Correlação entre o Cr biodisponível e o pH	45
Figura 9 - Relação Cromo pseudo-total/Cromo biodisponível	45
Figura 10 - Declínio do pH em profundidade dos tratamentos	47
Figura 11 - Teor de cromo pseudo-total no solo em função dos tratamentos e profundidade	47
Figura 12 - Correlação entre o cromo biodisponível e o teor de cromo absorvido pelas raízes.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Caracterização do solo nas camadas de 0 a 20, 20 a 40 e 40 a 60 cm....	42
Tabela 2 -Caracterização química do lodo de curtume	43
Tabela 3 -Teores de cromo na camada superficial de 0 a 20 cm.....	44
Tabela 4 - Teores de cromo na camada sub-superficial de 20 a 40 cm.....	46
Tabela 5 - Teores de cromo nas raízes e parte aérea das plantas de milho.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

ABQTIC – Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro

ARIP - Aterro de Resíduos Industriais Perigosos

CETESB - Companhia (Cia) Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr - Cromo

Cr(III) – Cromo trivalente

Cr(VI) – Cromo hexavalente

EAA-C - Espectrometria de absorção atômica em chama

EAM - Espectrometria de absorção molecular

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

LC – Lodo de curtume

n.d. – Não detectado pelo método

pH - Potencial hidrogeniônico

TFSA -Terra fina seca ao ar

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 RESÍDUOS DE CURTUME.....	17
1.2 RESÍDUOS DE CURTUME NO SOLO	20
1.3 COMPORTAMENTO DO CROMO NO SOLO	22
1.4 CROMO NAS PLANTAS.....	28
1.5 LEGISLAÇÃO PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS EM SOLOS.....	29
2 OBJETIVOS	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	33
3.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE CURTUME	35
3.3 TRATAMENTOS	36
3.4 CULTIVO DO MILHETO	37
3.5 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	39
3.6 ANÁLISES DO SOLO	39
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO.....	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LODO DE CURTUME.....	42
4.3 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUPERFICIAL	44
4.4 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUB-SUPERFICIAL.....	45
4.5 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUBJACENTE	46
4.6 TEORES DE CROMO HEXAVALENTE NAS CAMADAS AMOSTRADAS..	48
4.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MILHETO.....	49
4.8 ECONOMIA NA DESTINAÇÃO LODO PARA AGRICULTURA.....	51

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

INTRODUÇÃO

A busca do homem pelo seu bem estar tem levado a um aumento crescente da produção de produtos industrializados que lhes causem conforto, mas que, em compensação, geram resíduos que coloca em risco o bem estar procurado.

O aumento da atividade humana e industrial traz como consequência, a geração cada vez maior de resíduos orgânicos, principalmente lodo de esgoto, lixo urbano e resíduos industriais. A utilização destes resíduos como fonte de nutrientes para as plantas e condicionadores dos solos constitui-se em uma alternativa viável na preservação da qualidade ambiental (ARAÚJO, 2004).

O solo é tido como um dos meios mais promissores para a reciclagem de vários resíduos, que tem por finalidade melhorar as condições físicas do solo e/ou fornecer nutrientes às plantas, mas muitas vezes, também apresentam altos teores de metais pesados. Esse problema, entretanto, não ocorre apenas com os resíduos, pois fertilizantes, corretivos, defensivos e outros produtos usados na agricultura também podem conter esses elementos (ABREU et al., 2002).

Em decorrência do crescente interesse pela utilização de determinados resíduos urbanos e industriais na agricultura, este tema vem recebendo nos últimos anos, uma maior atenção de pesquisadores, principalmente no que se refere à mobilidade de metais pesados.

O setor coureiro – calçadista representa elevada importância econômica no estado do Rio Grande do Sul. Entretanto, estas atividades geram grandes quantidades de resíduos, causando impactos ambientais negativos. O estado do Rio Grande do Sul possui o maior número de estabelecimentos produtores, 27,2% do total nacional. Apesar da queda registrada em 2008 e 2009, o setor ainda contribui positivamente para o saldo das exportações do país (ABQTIC, 2010). Em função da quantidade gerada, dificuldades na gestão e disposição final, o setor tem a desafio de promover seu desenvolvimento sustentável e com menor impacto ao meio ambiente (MATTOS e MONTEIRO, 2009).

O processamento de couros gera resíduos líquidos e sólidos, curtidos e não curtidos e o lodo, objetivo do estudo, que é gerado na estação de tratamento de efluentes ETE. Esses representam aproximadamente 60% do peso inicial da pele

(SPRINGER, 1986) e possuem um elevado potencial poluente, sendo necessário o gerenciamento correto desses resíduos, para evitar contaminação ambiental, causadas principalmente pelo seu elevado teor de cromo.

No Brasil, esse resíduo não pode ainda ser utilizado como fertilizante, devido à matéria prima utilizada para sua elaboração (aparas, serragem de couro e lodo com cromo) ser enquadrada na Classe I (resíduo perigoso), devendo, portanto, ser disposta em aterros para resíduos perigosos (ARIP's). Porém esta disposição apresenta desvantagens, pelo alto risco de contaminação ambiental devido o acúmulo e concentração de materiais tóxicos presentes na composição do resíduo, e um custo elevado na operação dos curtumes.

A utilização direta do lodo de curtume em solo vem sendo estudada nos últimos anos para fins de melhoria da fertilidade do solo e conseqüentemente nutrir as plantas. Alguns estudos mostram que o lodo de curtume apresenta capacidade de aumentar o crescimento vegetal e melhorar a fertilidade do solo. Por outro lado, a aplicação do lodo de curtume tem ocasionado aumento na salinidade, no pH e no conteúdo de Cr do solo.

A utilização do solo para descarte de resíduos pode ser uma alternativa viável devido a sua capacidade de complexar e inativar componentes destes materiais. O lodo de curtume proveniente da ETE pode ser benéfico ao solo e as plantas devido à presença de nutrientes e/ou a capacidade de neutralização da acidez. Porém, a maioria contém cromo, um metal pesado, que em grandes quantidades e em formas disponíveis pode ser tóxico aos microrganismos do solo e as plantas.

O presente trabalho teve por objetivos, avaliar a mobilidade do cromo em solos tratados com lodo de curtume, a distribuição do cromo nas formas pseudo-total e biodisponível em experimento com a adição de lodo de curtume em solo e a distribuição do cromo em três diferentes profundidades.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 RESÍDUOS DE CURTUME

No processo produtivo de curtumes, uma grande variedade de produtos e resíduos tóxicos é produzida durante a transformação de peles em couros. Para o seu curtimento, normalmente são empregados agentes curtentes vegetais (taninos) e principalmente minerais, como o Cr, produzindo o chamado couro *wet blue* (OLIVEIRA, et al 2008). Segundo Gutterres (1996) o método de curtimento de peles mais empregado mundialmente é o que utiliza sais de cromo, acarretando a geração de resíduos com a presença deste metal pesado.

O processo com cromo, utilizado por cerca de 90% das indústrias gera resíduos que necessitam de tratamento e disposição adequada (DALLAGO et al., 2005; apud OLIVEIRA et al, 2008). Dentre os principais resíduos sólidos, da indústria de curtume contendo cromo, estão o farelo da máquina de rebaixar, o pó da máquina de lixar-desempear couros e o lodo da estação de tratamento de efluentes que se constituem como principal fonte de contaminação do solo, devido a sua disposição inadequada (SPIER; WESTHAUSE, 1994). A composição química destes resíduos varia de acordo com a tecnologia aplicada aos processos, metodologia e artigos produzidos pelos curtumes.

As estações de tratamento de efluentes (ETEs) de curtume geram quantidades significativas de lodo, que pode ser em média de 730 kg t⁻¹ de pele salgada (CLASS e MAIA, 1994).

Nos resíduos de curtume o cromo apresenta-se na forma trivalente (Cr⁺³), sendo neste estado químico essencial como nutriente para a nutrição humana (MERTZ, 1969; apud CASTILHOS, 1999).

No processamento industrial das peles de animais são gerados vários resíduos sólidos que apresentam grande variabilidade e características próprias. Esses representam aproximadamente 60% do peso inicial da pele (SPRINGER, 1986) e possuem um elevado potencial poluente, sendo necessário o

seu correto gerenciamento para evitar contaminação ambiental, causadas principalmente pelo seu elevado teor de cromo.

A Figura 1 mostra o fluxograma básico do processo de curtimento de couros no setor de ribeira e curtimento. A Figura 2 mostra o fluxograma básico do processo de curtimento de couros até os couros acabados, indicando os principais pontos de geração de resíduos. Alterações podem ser verificadas conforme a operação de cada empreendimento.

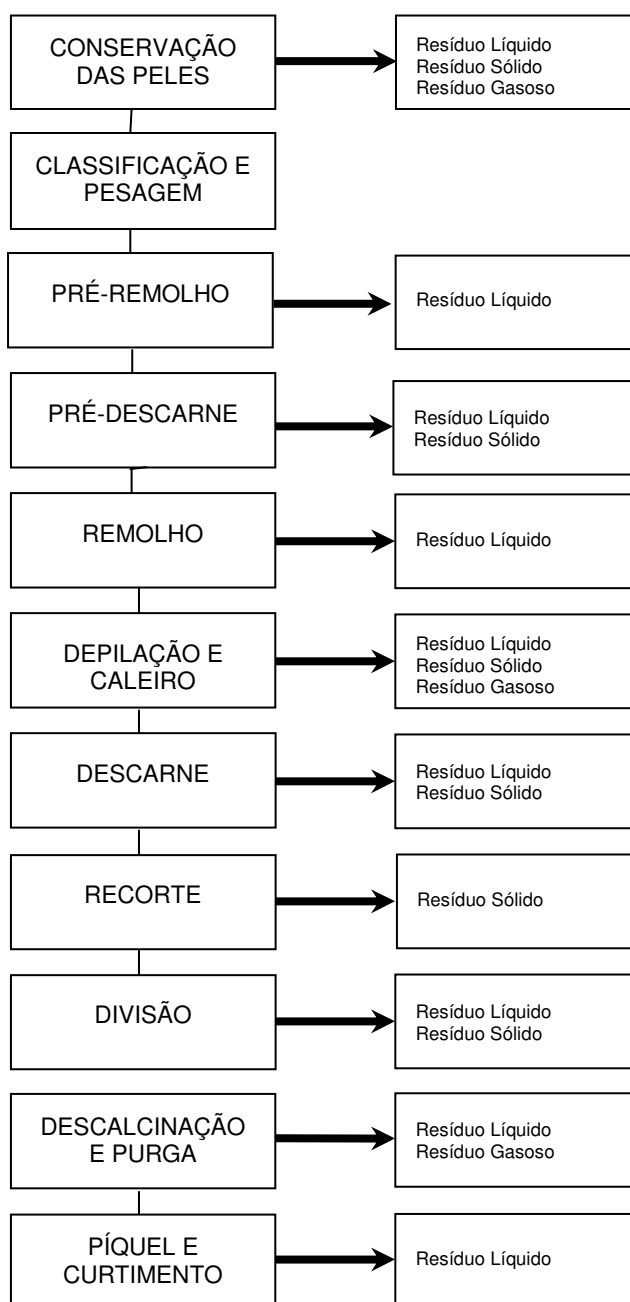


Figura 1. Fluxograma básico do processo do setor de ribeira e curtimento.
Fonte: Adaptado de CLASS e MAIA (1994).

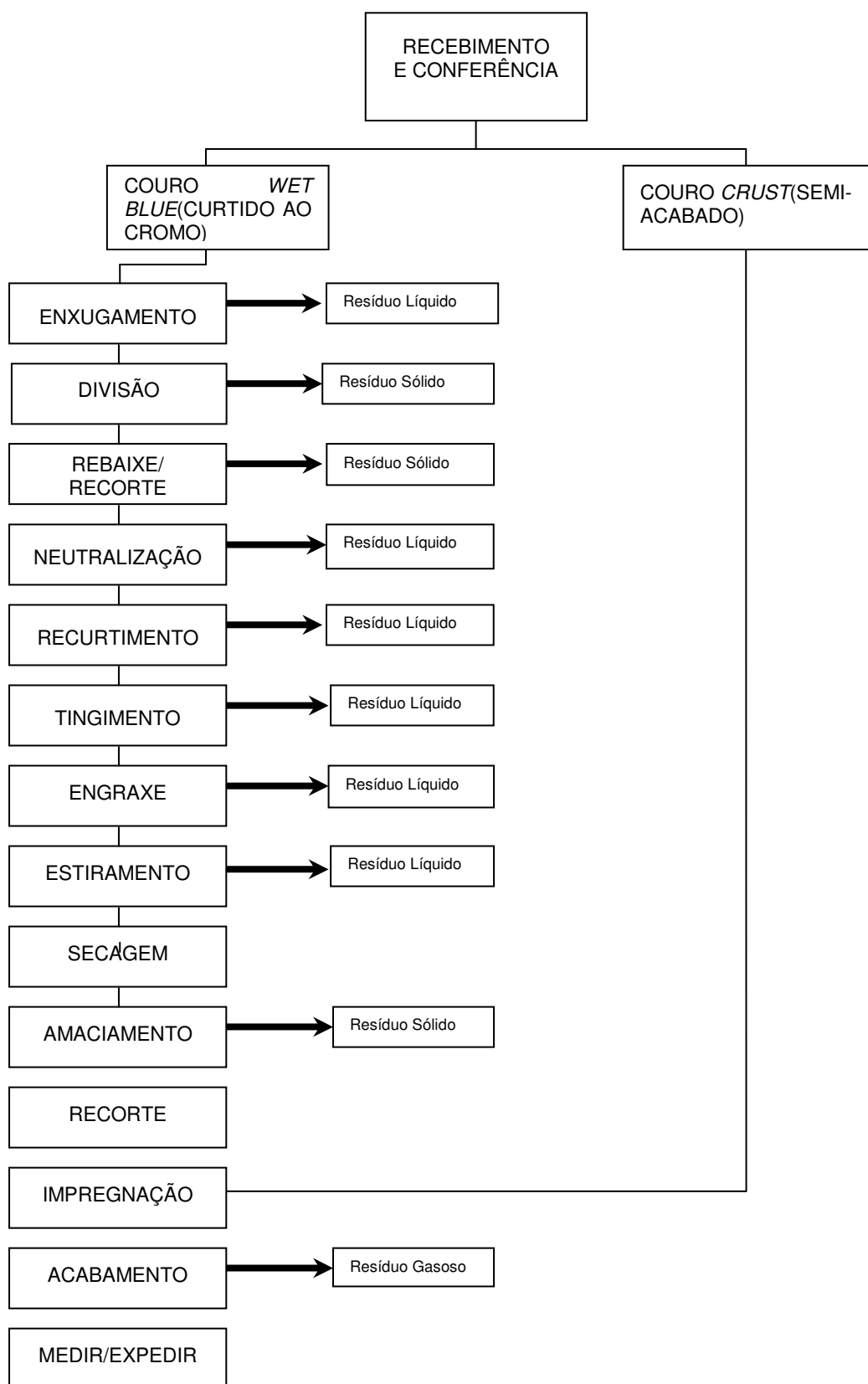


Figura 2. Fluxograma básico do processo do setor de recurtimento ou acabamento molhado.
Fonte: Adaptado de CLASS e MAIA (1994)

Para conservação de 1 tonelada de couro cru, demanda em torno de 300 a 400 kg de cloreto de sódio. A segunda maior quantidade de resíduos é constituída pela cal e sulfetos não absorvidos pelas peles. Em terceiro lugar, os pêlos, peles, carnes e tecidos adiposos retirados no processo. Estima-se que os processos de beneficiamento de uma tonelada de couro cru, gerem até 350 kg de carnes e gordura, 225 kg de aparas do processo de depilação e caleiro, 150 kg de retalhos e 2 kg de pó de polimento (GODECKE; NAIME; RODRIGUES, 2012).

1.2 RESÍDUOS DE CURTUME NO SOLO

Atualmente o Brasil como maior exportador mundial de couros, com uma produção de cerca de 42 milhões de peças, tem uma geração aproximada de 100 litros de efluentes nas diversas fases do processamento de cada unidade, onde cerca de 4,5% é constituída de material orgânico eficaz na fertilização e neutralização de solos ácidos (GODECKE; NAIME; RODRIGUES, 2012).

A disposição correta dos resíduos de curtume tem causado discordância entre as indústrias e os órgãos ambientais. O uso do solo para o descarte destes resíduos tem se mostrado uma alternativa viável, pela sua capacidade de degradar, complexar e inativar componentes presentes nestes materiais. Esta alternativa de disposição de resíduos merece atenção especial, pois a partir do manejo correto, pode minimizar riscos de danos ambientais e propiciar a utilização no solo para fins agrícolas (KRAY, 2001).

Aplicação de doses elevadas de resíduos contendo metais pesados pode apresentar toxidez aos microorganismos do solo e às plantas. Portanto, para o descarte de resíduos no solo, devem ser consideradas as características do resíduo e do solo, bem como o histórico do uso da área (KRAY, 2001).

Os resíduos de curtume podem ser empregados na agricultura como corretivos da acidez do solo, pois elevam o pH do solo, podendo substituir a calagem (FERREIRA et al., 2003). Esse efeito deve-se à presença de quantidades significativas de carbonatos, principalmente o de cálcio, e hidróxido utilizado durante as etapas do processamento (SELBACH et al., 1991). Além disso, esse tipo de

resíduo pode conter elementos essenciais à nutrição das plantas, como nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e enxofre.

O cromo trivalente [Cr (III)] encontrado no resíduo de curtume originado na estação de tratamento (lodo) é pouco móvel no solo (KONRAD; CASTILHOS, 2002) e não é absorvido rapidamente pelas plantas, devido a sua baixa solubilidade e tendência a formar compostos com óxidos de ferro e alumínio em ambientes de pH neutro, assim a toxicidade por Cr^{+3} é praticamente nula. Por outro lado, o Cr^{+6} , sendo mais solúvel, é mais móvel no perfil dos solos. A oxidação do Cr (III) a Cr (VI) não é uma reação comum no solo, podendo ocorrer apenas em condições de boa umidade e com a presença de elevados teores de manganês facilmente redutível (TREBIEN, 1994 apud CAVALLET et al., 2007).

No solo, o Cr^{+3} é a forma mais estável apresentando baixa solubilidade e mobilidade com o aumento do pH, devido à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou mesmo de $\text{Cr}(\text{OH})_4$. Apesar dos resíduos de curtume, a exemplo do lodo, não possuírem o cromo na forma oxidada, o seu acúmulo constante, associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas (Mn^{3+} e Mn^{4+}), baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, pode promover a sua oxidação para formas hexavalentes (Cr^{6+}) de alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos (LIU et al., 2010).

O lodo de curtume tem uma composição variável e, normalmente, contém matéria orgânica elevada, nitrogênio, fósforo, potássio e micronutrientes. Devido a essa composição, a adição do lodo de curtume em solo agrícola pode melhorar a sua qualidade química e física e promover o crescimento das plantas. O uso de matéria orgânica industrial em terras agrícolas pode ser justificado pela necessidade de encontrar um destino adequado para a reciclagem de resíduos (CANELLAS et al., 2001).

Uma das alternativas é a utilização do lodo em solos agrícolas como fertilizantes, uma vez que apresentam alto teor de matéria orgânica, macro nutrientes e micronutrientes (ARAÚJO et al., 2007).

A toxicidade exercida por metais pesados em plantas tem sido demonstrada somente quando os elementos são incorporados nos solos em formas solúveis ou

quando os resíduos orgânicos contaminados são incorporados em doses elevadas. A disponibilidade do elemento, sua toxicidade e a resposta das plantas ao estresse por metais, dependem de fatores como o tipo e composição do solo, características e propriedades das substâncias orgânicas e inorgânicas, poder de remover íons metálicos, o valor e as variações do pH, o potencial redox do solo e a especiação química, além dos fenômenos de troca que se verificam na região rizosférica (MARQUES, 2002 apud RIBEIRO; MELLO, 2008).

1.3 COMPORTAMENTO DO CROMO NO SOLO

A concentração total natural de metais pesados em solos depende principalmente do tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação, composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo. Sua relação com o material de origem é evidenciada quando o solo é formado *in situ*, ou seja, diretamente sobre a rocha matriz, tornando-se possível encontrar correlações positivas entre o conteúdo de determinados elementos na rocha e os seus teores no solo. Em solos originados sobre sedimentos diversos, os quais não guardam similaridade com a composição das rochas que lhe deram origem, fica menos evidenciada (FADIGAS et al., 2002).

Os metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr). Outra peculiaridade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre aos contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo (BIONDI, 2010).

Os metais estão presentes em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja perturbações antrópicas do ambiente. O

aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades antropogênicas (BIANCHIN, 2011).

A incorporação de metais pesados tem ocorrido com maior frequência nos últimos anos devido às atividades antropogênicas, com ênfase para a mineração e indústria, dentre esses metais destaca-se conforme Araújo (2009) o Cr, por ser considerado um elemento tóxico em grandes quantidades, causando danos ao organismo humano (MACÊDO, 2004).

A toxicidade exercida pelos nutrientes nas plantas depende da concentração do elemento no solo e na planta, e das características intrínsecas da mesma. Em resíduos de curtume é normal encontrar altas concentrações de cromo, assim, torna-se importante o estudo dos efeitos desse metal nas plantas e no ambiente (RIBEIRO; MELLO, et al., 2008).

A concentração média de cromo total em solos minerais varia geralmente, entre 5 e 250 mg kg⁻¹ de solo, podendo chegar até 5.230 mg kg⁻¹ em alguns solos. Este elemento tem uma ampla e irregular distribuição na natureza (QUADRO, 2008).

O estado de oxidação do cromo pode variar entre +2 a +6, mas apenas os estados (III) e (VI) são estáveis, nas condições do ambiente natural. O Cr hexavalente (Cr VI) é conhecido como agente cancerígeno para humanos, sendo móvel no solo, em compostos de cromato (CrO₄²⁻) ou dicromato (Cr₂O₇²⁻); o Cr trivalente (Cr III) é comparativamente menos tóxico e relativamente imóvel no solo (CANALI et al., 1997 apud ALCANTARA et al., 2007).

Conforme Trebien (1994), a oxidação do Cr(III) adicionado ao solo na forma de CrCl₃, depende da presença de altos teores de óxidos de Mn facilmente reduzível, sendo maior na condição de umidade do solo em que os óxidos de manganês [Mn(IV) e Mn(III)] são mais estáveis. O autor não observou a oxidação a Cr(VI) do cromo presente no lodo de curtume, provavelmente devido à formação de complexos de esfera interna (adsorvidos por ligação covalente) com compostos orgânicos solúveis, presentes no lodo.

No ambiente, o cromo passa por processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A bioacumulação é o processo pelo qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo. A biomagnificação é o aumento da concentração de uma substância nos organismos

vivos em níveis mais elevados ao longo da cadeia alimentar (ESSINGTON, 2003 apud BIANCHIN, 2011).

O solo é uma barreira natural de proteção aos aquíferos subterrâneos, a sua capacidade de reter metais pesados é extremamente complexa, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente em longo prazo. Segundo Oliveira e Mattiazzo (2001), a maior ou menor mobilidade dos metais pesados será determinada pelos atributos do solo, como teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica, entre outros, que influenciarão as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxiredução. Em solos com elevada CTC há diminuição na mobilidade dos metais pesados no perfil do solo, uma vez que os mesmos são adsorvidos nos pontos de troca catiônica. Os sesquióxidos de Fe, Al e Mn também têm a capacidade de adsorver metais pesados, diminuindo sua mobilidade no perfil do solo.

O movimento vertical e descendente de contaminantes pelo perfil dos solos agrícolas pode acarretar um grande problema para a sociedade. O crescente interesse pela utilização de determinados resíduos urbanos e industriais na agricultura vem recebendo nos últimos anos, uma maior atenção dos pesquisadores, principalmente no que se refere à mobilidade dos metais (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Conforme Alloway (1995, apud Bianchin, 2011), as principais formas em que os metais podem estar nos solos são:

- a) Solúveis: incluem os íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (biomoléculas e ácidos fúlvicos). Nestas formas, os metais estão mais disponíveis e podem ser absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo;
- b) Trocáveis: adsorvidos por eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa). Geralmente a energia de ligação é baixa, possibilitando a troca rápida com a fração presente na solução do solo. A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais na forma trocável. Porém devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions;

- c) Adsorvidos: adsorvidos por ligação covalente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica. Esse tipo de interação requer alta energia de ligação, sendo os metais liberados de forma muito mais lenta do que as formas trocáveis;
- d) Ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recentemente mortas;
- e) Precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos ou hidróxidos, entre outros. Os metais podem formar os precipitados diretamente com os ânions ou podem ser co-precipitados com componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al, conforme estes estão sendo formados. As reações de precipitação são previstas pelas constantes do produto de solubilidade.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o cítrico e o gálico, aumentam a solubilidade e a mobilidade do Cr(III) e, portanto, facilitam a sua oxidação. Estes ácidos orgânicos podem estar presentes nos resíduos adicionados ao solo. Entretanto, estudos indicam que o cromo presente em resíduos de curtume estaria predominantemente na forma Cr(III), associados a compostos de baixa solubilidade e ligado a proteínas bastante insolúveis(ALCANTARA et al., 2007).

A fração biodisponível corresponde ao somatório das frações trocável, solúvel ou facilmente adsorvidas já que os metais movimentam-se entre si, conforme as variações das propriedades físico-químicas do solo. A proporção das frações solúvel e trocável em relação ao total é um indicador da mobilidade do metal e, por conseqüência, da sua biodisponibilidade (MAGALHÃES, 2008).

O teor total dos metais pesados no solo geralmente não é um bom índice para se avaliar a absorção dos mesmos por plantas que crescem em solos contaminados ou poluídos, pois somente uma fração destes metais estará disponível para a absorção (COSTA C. N. et al., 2012).

O comportamento do cátion Cr^{+3} no solo é similar ao do Al^{+3} , podendo substituir o alumínio hexacoordenado em aluminossilicatos. O íon Cr^{+3} possui maior afinidade pela superfície de troca do que os cátions divalentes, diminuindo sua adsorção com a adição de fosfatos e com a elevação do pH. A forma na qual o cromo predomina no ambiente do solo é fortemente dependente do pH. Em ambientes com pH inferior a 4, é predominante o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$; em pH

maior que 5,5, seu produto de hidrólise (CrOH^{+2}). Ambas as formas são facilmente adsorvidas pelas macromoléculas da argila (BIANCHIN, 2011).

Alcantara et al. (2007), estudando a movimentação de elementos-traço, concluíram que a eluviação de um elemento no solo e, portanto, o potencial de poluição de aquíferos subterrâneos, é inversamente proporcional à capacidade de adsorção do solo. Cada solo possui uma capacidade própria de retenção de metais pesados. É importante o conhecimento desse potencial, pois se ele for ultrapassado, os metais ficam disponíveis para serem lixiviados no perfil.

Um fato a ser mais investigado referente ao comportamento do cromo no solo é a baixa recuperação do mesmo em relação às quantidades aportadas pelos resíduos. Uma recuperação de 82% foi obtida por Dreiss (1986) em estudo sobre a mobilidade do cromo em solos tratado com lodo de curtume. Castilhos (1998), estudando o efeito da aplicação de lodo de curtume ao solo, obteve recuperação de 52, 67 e 88% do cromo, em três solos do Estado do Rio Grande do Sul, após 70 dias da aplicação. A recuperação obtida por Kray (2001) em estudo com a aplicação de lodo de curtume e serragem cromada variou de 23 a 43%. Quadro (2008) obteve recuperações que variaram entre 25 e 74%. Em estudos sobre os atributos químicos e especiação de cromo em solos com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo de longa duração Bianchin (2011), obteve uma taxa de recuperação média de 54% utilizando a metodologia EPA 3050b.

A baixa taxa de recuperação obtida para as quantidades de cromo aplicadas ao solo pode estar relacionada à dificuldade de homogeneizar a distribuição e a incorporação dos resíduos no solo, à baixa solubilidade e estabilidade dos complexos formados pelo cromo com os componentes do solo e também à possível exclusão de partículas do resíduo no momento do preparo das amostras para a análise (BIANCHIN, 2011).

A recuperação parcial do cromo adicionado ao solo indica que parte dele é fortemente retida nas frações matéria orgânica e óxidos, não sendo recuperado pela extração com ácidos fortes concentrados (MARTINS, 2009).

Em trabalhos realizados por vários autores (BARTLETT; KIMBLE, 1976; BARTLETT; JAMES, 1979; CIAVATTA; SEQUI, 1989) mostram que os riscos de poluição do ambiente devido à presença de Cr(III) em solos são muito baixos. O

Cr(III) adicionado ao solo pelos resíduos não é solubilizado em condições de pH alto devido à formação de hidróxidos. Embora a oxidação no solo de Cr(III), contido em material orgânico, a Cr(VI) seja possível, a probabilidade de que isto ocorra é muito baixa (MARTINS, 2009).

Selbach et al. (1991) observaram que a adição de 60 t ha^{-1} de lodo de curtume (com pH 9,4 e 0,8 % de Cr) em solo arenoso proporcionou maior aumento nos teores de cromo nas raízes do que no tecido foliar do rabanete. Também observaram que o crescimento das plantas foi prejudicado nos tratamentos com a aplicação das doses de lodo mais altas, devido ao aumento excessivo do pH ($> 7,6$) e, conseqüentemente, à deficiência de fósforo.

Cavallet et al. (2007) em trabalho verificando a concentração de cromo no solo, na planta e no percolado em função da aplicação de dois tipos de lodo (lodo com tanino e lodo com cromo com 34 e 8.040 mg kg^{-1} de Cr, respectivamente), do tratamento primário de água residuária de curtume, em solo arenoso, observam que, houve ausência de Cr(VI) em todo o experimento e que as concentrações de Cr no tecido do rabanete (*Raphanussativus*), nos tratamentos com as adições de 30 e 60 t ha^{-1} de lodo de curtimento com cromo, foram de 41 mg kg^{-1} e $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Em estudo realizado por Teixeira (1981), com a aplicação de lodo no solo em quantidades de até 5.760 kg ha^{-1} de cromo, foi observada pequena translocação de Cr para a parte aérea na cultura do azevém. Silva (1989) não observou diferença significativa no teor de cromo em grãos de milho, trigo e arroz cultivados em solos onde foram aplicados $15.320 \text{ kg ha}^{-1}$ de lodo contendo 1,75 % de cromo, em relação à testemunha. Castilhos (1998) também observou que a aplicação de lodo de curtume, resíduo de rebaixadeira e aparas de couro correspondendo à quantidade de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de cromo no solo não provocou alterações nos teores de cromo no tecido e nos grãos de trigo, tecido de alface e em raízes e tecido foliar de rabanete, quando comparados com a testemunha.

1.4 CROMO NAS PLANTAS

A absorção de cromo pelas plantas está associada às características da cultura e do meio onde a planta se desenvolve. Nesse sentido, o estado de oxidação do elemento no solo exerce importante papel. Na forma hexavalente, o cromo apresenta-se como cromato, é solúvel e penetra facilmente através da membrana celular e apresenta uma ação tóxica aguda por ser um forte agente oxidante. O cromo trivalente, por sua vez, é solúvel somente a valores de pH menores que cinco, ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular e tem pouca mobilidade através da membrana celular (MARTINES, 2005).

A adsorção de Cr em excesso pelas plantas pode reduzir o crescimento, induzir clorose em folhas jovens, reduzir pigmentos, alterar funções enzimáticas, danificar células radiculares e causar alterações na estrutura da membrana celular. A toxicidade do Cr pode ser manifestada na redução da germinação e no crescimento radicular das plantas (MARTINS, 2009).

O cromo pode ser absorvido pelas plantas tanto nas formas trivalente como hexavalente; entretanto, a toxicidade às plantas é rara, devido à maior ocorrência natural do cromo na forma trivalente, caracterizada como de baixa mobilidade no solo e por restrito movimento através da membrana celular. A reação do Cr(III) com proteínas e outros colóides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual quantidades maiores que 85% do Cr(III) permanece na camada de 1 mm da superfície da raiz (QUADRO, 2008).

Na maioria das plantas, o Cr absorvido é acumulado nas raízes juntamente com o Fe(III), sendo pouco translocado para a parte aérea. A concentração de Cr na parte aérea das plantas em muitos casos é cem vezes menor que nas raízes, independente da espécie de Cr utilizada. Na raiz, preferencialmente, há a possibilidade de ocorrer à redução do Cr(VI) para Cr(III) (MARTINS, 2009).

1.5 LEGISLAÇÃO PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS EM SOLOS.

Os resíduos sólidos são classificados conforme a NBR 10004, sendo que esta norma classifica os resíduos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

Segundo a norma, os resíduos são classificados em:

Resíduos Classe I (perigosos): aqueles que apresentam periculosidade ou uma das seguintes características, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos Classe II (não perigosos): restos de alimentos, sucata de metais ferrosos, sucata de metais não ferrosos (latão), resíduos de papel e papelão e resíduos de borracha, etc.

Resíduos Classe II-A (não inertes): aqueles que não se enquadram como Classe I e II-B (inertes). Podem apresentar propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe II-B (inertes): aqueles que, quando submetidos a um contato estático ou dinâmico com água deionizada, a temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

Resíduos perigosos (classe I) são dispostos em aterros para resíduos industriais. Essa destinação apresenta alto custo e, em função do grande volume de resíduos gerados no processo produtivo, o que ainda implica em esgotamento da capacidade de suporte dos aterros com relativa rapidez. Para a disposição correta destes resíduos é necessário um estudo prévio da área, caso contrário podem causar sério impacto ambiental. Essa preocupação com a qualidade ambiental tem causado um aumento do recolhimento e tratamento do lodo. Para isso é importante encontrar um meio de eliminar esse resíduo sem riscos ao ambiente e à saúde do homem.

O desenvolvimento de pesquisas nas áreas de ciência do solo e poluição ambiental tem reconhecido o importante papel do solo no ambiente. Estabeleceu-se

a percepção deste como um filtro e/ou fonte da dispersão de contaminantes para corpos d'água e via de introdução de contaminantes na cadeia alimentar. Neste cenário, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais (BIONDI, 2010)

Para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade em solos, ou seja, do teor destes elementos em solos sem introdução via atividade antrópica. Os valores naturais dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente, o que torna inadequada a extrapolação destes valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados. A determinação dos valores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores de situações de contaminação, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (BAIZE; STERCKEMAN, 2001 apud BIONDI, 2010).

A norma para descarte de resíduos de curtume ao cromo, adotada no Estado do Rio Grande do Sul (RODRIGUES et al., 1993) admite esta possibilidade em áreas restritas, permitindo a aplicação de até 1.000 kg ha^{-1} de Cr. A Resolução N° 375, de agosto de 2006, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estabelece a quantidade máxima de 154 kg ha^{-1} de Cr para lodo de estações de tratamento de esgotos (CONAMA, 2006).

Os critérios utilizados para o estabelecimento de solos de referência também são ideais para a determinação de valores orientadores de qualidade do solo, conforme a recomendação do CONAMA em sua resolução 420/2009, relativa ao estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas para a proteção da qualidade do solo. Neste documento o órgão reitera a necessidade de uma seleção prévia dos solos de cada Estado do país em função de seu material de origem, relevo e clima, objetivando o estabelecimento de um conjunto representativo da geomorfologia, pedologia e geologia locais (CONAMA, 2009).

Atualmente, o CONAMA estabelece valores orientadores de qualidade do solo para substâncias tóxicas e metais pesados, baseado em dados obtidos pela

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que apesar de frágil e, por este motivo, alvo das críticas dos pesquisadores da Área de Ciência do Solo, foi um marco na história da proteção do solo no Brasil por legitimar uma preocupação crescente da sociedade com a qualidade deste recurso.

No que se refere ao metal cromo, a Resolução 420/2009 estabelece limites de aplicação do Cr em solo (mgkg^{-1}). Para aplicação em solos agrícolas a aplicação máxima é de 150 mgkg^{-1} , para efeitos lodos de esgoto o limite é de 300 mg kg^{-1} e para a indústria o limite é de 400 mg kg^{-1} .

2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Avaliar a mobilidade do cromo em solo tratado com lodo de estação de tratamento secundário de curtume.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar uma possível alternativa de disposição para o lodo da estação de tratamento de efluentes de curtume;
- Avaliar, preliminarmente, o potencial fitorremediador da gramínea milheto, para solos contaminados com cromo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O experimento foi executado em área aberta, sob condições climáticas naturais, sendo as análises laboratoriais das amostras de solo, planta e lodo realizadas nos laboratórios da Central Analítica da Universidade Feevale.

O solo utilizado no experimento, proveniente do município de Campo Bom, RS, é classificado, segundo o SBCS (Sistema Brasileiro de Classificação de Solos) como Planossolo Háplico Eutrófico espessarênico. Planossolos são solos imperfeitamente ou mal drenados, geralmente de cor escura, com textura mais arenosa (STRECK, et al., 2009). No Rio Grande do Sul, a maioria dos Planossolos são do tipo Háplico Eutrófico, que apresentam alta saturação por bases ($\geq 50\%$).

Não foram localizados registros de utilização agrícola ou de descarte de lodo de curtume ou outra fonte antrópica na área de coleta do solo, segundo informações da Empresa Brasileira de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS, escritório local na cidade de Campo Bom (RS).

O solo foi amostrado em três profundidades, de 0 a 20, de 20 a 40 e de 40 a 60 cm, conforme Figuras 3, 4 e 5.



Figura 3. Vista da camada de 0 - 20 cm.
Fonte: Acervo do autor



Figura 4. Vista da camada de 20 - 40 cm.
Fonte: Acervo do autor.



**Figura 5. Vista da camada de 40 – 60 cm.
Fonte: Acervo do autor.**

As amostras do solo foram secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura máxima de 40°C. Depois de secas, foram moídas em moinho de bolas, tamisadas em peneira de aço inoxidável, de 2 mm de abertura de malha. A caracterização físico-química do solo seguiu métodos descritos em Tedesco et al. (1995).

3.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE CURTUME

O lodo de curtume (LC) foi obtido no Curtume Zas Couros Ltda, especializado em acabamentos de couros de carneiros e bovinos. A empresa processa couros a partir de *wet blue* (curtido ao cromo) ou *crust* (couro recurtido em semi-acabado).

Os lodos de curtume são constituídos de matéria orgânica de origem animal misturada com sais inorgânicos. Alguns desses componentes são nutrientes importantes para plantas e microrganismos. Entretanto, existem relativas

quantidades de elementos que podem causar efeitos negativos sobre a qualidade do solo e crescimento das plantas (ARAÚJO; GIL; TIRITAN, 2009).

O lodo utilizado foi coletado do leito de secagem, triturado para homogeneização e tamizado em peneira de aço inox de 2 mm de diâmetro. A caracterização química seguiu os procedimentos descritos em Tedesco et al. (1995).

3.3 TRATAMENTOS

As unidades experimentais consistiram de tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e 60 cm de altura, contendo 4,71 dm³ de solo disposto em três camadas intercaladas de 20 cm, de forma a simular a distribuição vertical do solo em condições naturais. Em função do teor de cromo presente no lodo, foram estabelecidos os tratamentos descritos a seguir:

- T1 Testemunho (sem adição de cromo);
- T2 0,5 t ha⁻¹ de cromo;
- T3 1,0 t ha⁻¹ de cromo;
- T4 2,0 t ha⁻¹ de cromo.

Os tratamentos foram aplicados de forma homogênea na camada de 0 a 20 cm, sendo que devido ao seu teor de umidade o lodo de curtume necessitou um adensamento prévio através de secagem em estufa a 45 °C. O experimento foi realizado em triplicata, conforme mostra a Figura 6.

As adições de lodo de curtume no experimento seguiram a norma para descarte de resíduos de curtume ao cromo adotada no Estado do Rio Grande do Sul (RODRIGUES et al., 1993) que admite esta possibilidade em áreas restritas, permitindo a aplicação de até 1.000 kg ha⁻¹ de Cr, sendo que no T4 este limite foi extrapolado e a aplicação foi de 2.000 kg ha⁻¹ de Cr.



Figura 6. Vista do experimento com três repetições de cada tratamento.
Fonte: Acervo do autor

3.4 CULTIVO DO MILHETO

O cultivo do milho (*Pennisetum glaucum*), foi realizado após dois dias da aplicação dos tratamentos, foram semeadas sete sementes em cada colunas. A emergência das plântulas foi observada após uma semana da semeadura. Não foram realizados desbastes, mantendo o ciclo natural de germinação, conforme mostra a Figura 7.



Figura 7. Fim do ciclo de germinação e início das análises
Fonte: Acervo do autor.

O milho (*Pennisetum glaucum*) tem a origem africana, ciclo vegetativo de 150 a 160 dias, crescimento cespitoso e ereto, com 7% a 12% de proteína bruta na matéria seca e pode ser utilizado para pastoreio, feno, produção de grãos e silagem. Essa cultura é uma excelente opção para a produção de palha para a cobertura de solos no sistema de plantio direto, sendo fundamental na implantação e desenvolvimento deste sistema de produção no Brasil (PINTO FILHO, 2011).

O milho é uma gramínea de origem tropical, anual de verão, de fácil implantação e manejo, que se destaca por sua adaptação a uma grande diversidade de ambientes e a diferentes condições de clima e solo, caracterizando-se por sua precocidade, seu alto potencial de produção e sua qualidade nutritiva (PINTO FILHO, 2011).

A colheita das plantas de milho para as análises de determinação de cromo nas raízes e parte aérea foi realizada em 20/10/2012 (48 dias após a germinação). O material coletado foi lavado abundantemente com água ultra purificada. A seguir, foram separadas as raízes e parte aérea para posterior secagem (em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura máxima de 40 °C) e trituração. As amostras trituradas foram analisadas conforme procedimento descrito em Tedesco et al(1995).

3.5 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

O experimento foi conduzido em área aberta, entre os dias 01/09/2012 e 20/10/2012, totalizando 50 dias de exposição, sob condições climáticas naturais. A precipitação pluviométrica total do período foi medida no local do experimento com o uso de cilindro graduado com capacidade de 1000 mL e diâmetro de 6,3 cm (Figura 7). O volume observado foi de 429,90 milímetros, não tendo sido necessária nenhuma rega para atender à demanda hídrica da cultura.

3.6 ANÁLISES DO SOLO

Após o término de exposição das colunas, as mesmas foram desmontadas e as amostras de solo de cada camada foram secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura máxima de 40 °C. Depois de secas, foram moídas em moinho de bolas, tamisadas em peneira de aço inoxidável, de 2 mm de abertura de malha, para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A caracterização físico-química do solo seguiu métodos descritos em TEDESCO, et al. (1995).

O teor de cromo pseudo-total foi determinado por espectrometria de absorção atômica em chama (EAA-C) (Varian, AA 110), após extração por digestão ácida, conforme o método EPA 3050b (USEPA, 1996).

A determinação de Cr(VI) foi conduzida por espectrometria de absorção molecular (EAM). O procedimento de extração é baseado no método EPA 3060A (USEPA 1996d) que prevê digestão alcalina a quente empregando solução de Na_2CO_3 0,28 mol L⁻¹ e solução de NaOH 0,50 mol L⁻¹. A quantificação do Cr(VI) tem como base o método colorimétrico EPA 7196A (USEPA, 1996), cujo princípio é a formação de um complexo de cor violeta-avermelhada de Cr(VI) com a difenilcarbazida, quantificado por sua absorbância em comprimento de onda de 540 nm.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram avaliados pela análise de variância, teste de médias e correlações, de acordo com as possíveis simulações, utilizando-se o programa SISVAR (FERREIRA, 2008). Essas avaliações possibilitaram, relacionar as formas químicas do cromo em função do pH.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos parâmetros avaliados nas três camadas de solo amostradas, no lodo de curtume e nas plantas de milheto, onde foram avaliados os teores de cromo nas raízes e na parte aérea.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO

A textura do solo é fator importante no controle da disponibilidade de metais às plantas e sua mobilidade no perfil do solo. Estudos mostraram a distribuição de metais pesados de acordo com o tamanho das partículas do solo. As partículas mais finas têm concentrações mais altas de metal pesado, devido à maior área superficial específica e maior quantidade de cargas negativas na superfície. O aumento do teor de metais com a diminuição do diâmetro das frações do solo indica que o comportamento dos metais é governado por processos de adsorção. Assim, os minerais silicatados da fração argila, a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Mn absorvem mais metais (SOBRINHO, et al., 2009)

Segundo Oliveira e Mattiazzi (2008), a maior ou menor mobilidade dos metais pesados será determinada pelos atributos do solo, como teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions e teor de matéria orgânica. Dentre os parâmetros o pH é um dos mais importantes e está correlacionado com a adsorção de metais. O pH é um dos fatores determinantes na dinâmica das reações que envolvem o equilíbrio das formas de cromo no ambiente.

Na Tabela 1 estão expressos os resultados da caracterização química do solo nas três camadas amostradas.

Tabela 1 Caracterização do solo nas camadas de 0 a 20, 20 a 40 e 40 a 60 cm

Parâmetro	Camada	Camada	Camada	Unidade
	0-20	20-40	40-60	
Areia	712,84	771,64	794,61	g kg ⁻¹
Argila	87,72	85,06	121,11	g kg ⁻¹
Silte	199,44	143,30	84,29	g kg ⁻¹
pH	6,10	6,35	6,02	-
Índice SMP	7,29	6,93	6,71	-
Alumínio ²	n.d ¹	n.d ¹	n.d ¹	cmol _c dm ⁻³
Matéria Orgânica	3,34	1,69	1,01	%
Cálcio	13,59	4,42	1,84	cmol _c dm ⁻³
Magnésio	2,01	1,60	1,16	cmol _c dm ⁻³
Sódio	17,0	26,0	14,0	mg dm ⁻³
Potássio	18,00	19,00	24,50	mg dm ⁻³
Fósforo	167,0	37,0	9,8	mg dm ⁻³
Cromo Pseudo-Total	2,95	1,81	0,98	mg kg ⁻¹
Cromo Biodisponível ³	0,15	n.d ¹	n.d ¹	mg kg ⁻¹

¹n. d não detectado pelo método

²Limite de detecção: 0,02 mg L⁻¹

³Limite de detecção: 0 005 mg L⁻¹

Na caracterização do solo pode se observar que o teor de argila aumenta no perfil do solo e o teor de matéria orgânica diminui. Esse aumento no teor de argila pode contribuir para a retenção do cromo, dificultando a sua mobilidade no perfil. Outro dado, importante é que apenas 5,08 % do teor natural de cromo pseudo-total está na forma biodisponível. O pH e teor de argila tiveram valores próximos entre as camadas superficial e sub-superficial, o que pode indicar que o horizonte A do solo amostrado seja além da profundidade amostrada, o que concorda com a classificação do mesmo (STRECK et al., 2009).

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LODO DE CURTUME

O lodo de curtume pode ser empregado na agricultura como corretivo da acidez do solo, pois elevam o pH do solo, podendo substituir a calagem, devido à presença de quantidades significativas de carbonatos, principalmente o de cálcio, e

hidróxido utilizado durante as etapas do processamento. Além disso, pode conter elementos essenciais à nutrição das plantas. Na Tabela 2 estão expressos os resultados obtidos na caracterização química do lodo utilizado no experimento.

Tabela 2 Caracterização química do lodo de curtume.

Parâmetro	Resultado	Unidade
pH	9,64	-
Matéria Orgânica	26,75	%
Nitrogênio total	2,2	%
Magnésio	9,38	cmol _c dm ⁻³
Cálcio	2,41	cmol _c dm ⁻³
Potássio	122,50	mg dm ⁻³
Fósforo	10,3	mg dm ⁻³
Cromo Pseudo-Total	3839	mg kg ⁻¹
Cromo Biodisponível	0,70	mg kg ⁻¹

Além da determinação do cromo na forma pseudo-total, a determinação do teor de cromo biodisponível é de extrema importância, pois é nessa forma que os metais adquirem mobilidade e podem contaminar plantas, animais e seres humanos, além da possibilidade de lixiviação para o lençol freático (MAGALHÃES, 2008). Pode se observar que a fração de cromo biodisponível no lodo é pequena em relação ao teor pseudo-total do metal. Isso pode estar relacionado ao fato de o cromo estar quimicamente ligado a materiais orgânicos que compõem o lodo, incluído fragmentos de couro. O elevado pH observado no lodo, além de manter o cromo na sua forma precipitada e por tanto, menos disponível, justifica sua ação neutralizante e o teor de matéria orgânica elevado, sua ação condicionante em relação a esse importante atributo dos solos.

Conforme Bianchin (2011), a forma na qual o cromo predomina no ambiente do solo é fortemente dependente do pH. Em ambientes com pH inferior a 4, é predominante o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$; em pH maior que 5,5, seu produto de hidrólise (CrOH^{+2}). Ambas as formas são facilmente adsorvidas pelas macromoléculas da argila

4.3 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUPERFICIAL

Na camada de superficial (0 a 20 cm) foram aplicadas as doses de lodo de curtume de modo a atingir as quantidades de cromo desejadas no experimento, exceto no T1 (testemunha). Os resultados obtidos nas determinações de cromo e pH realizadas ao final do período do experimento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Teores de cromo na camada superficial de 0 a 20 cm

Tratamento	pH	Cromo Pseudo-Total	Cromo Biodisponível
	-	----- mg kg ⁻¹ -----	
T1	6,10a	4,12a	1,16c
T2	8,48b	268,48b	0,51b
T3	8,62bc	529,95b	0,052a
T4	8,72c	810,37c	0,059a
CV(%)	0,67	24,54	14,36

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A adição do lodo de curtume na camada superficial elevou o pH do solo, conforme já observado por Ferreira et al., (2003) que indica que os resíduos de curtume podem ser empregados na agricultura como corretivos da acidez do solo, pois elevam o pH do mesmo, podendo substituir a calagem. A elevação do pH do solo favorece a formação de compostos insolúveis, como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e também $\text{Cr}(\text{OH})_4$. Pode-se observar que, conforme esperado pela alcalinização promovida pelo lodo, apenas uma pequena fração do cromo pseudo-total está na forma biodisponível. Os valores obtidos para pH nessa camada, estão bem correlacionados ($R^2=0,8767$) com a biodisponibilidade do cromo nos diferentes tratamentos, conforme pode ser observado na Figura 8. Pode se observar ainda que, mesmo aportando cromo ao solo, o efeito combinado do pH e do teor de matéria orgânica do lodo, contribuíram para uma maior relação Cromo pseudo-total/Cromo biodisponível. Este comportamento está demonstrado na Figura 9.

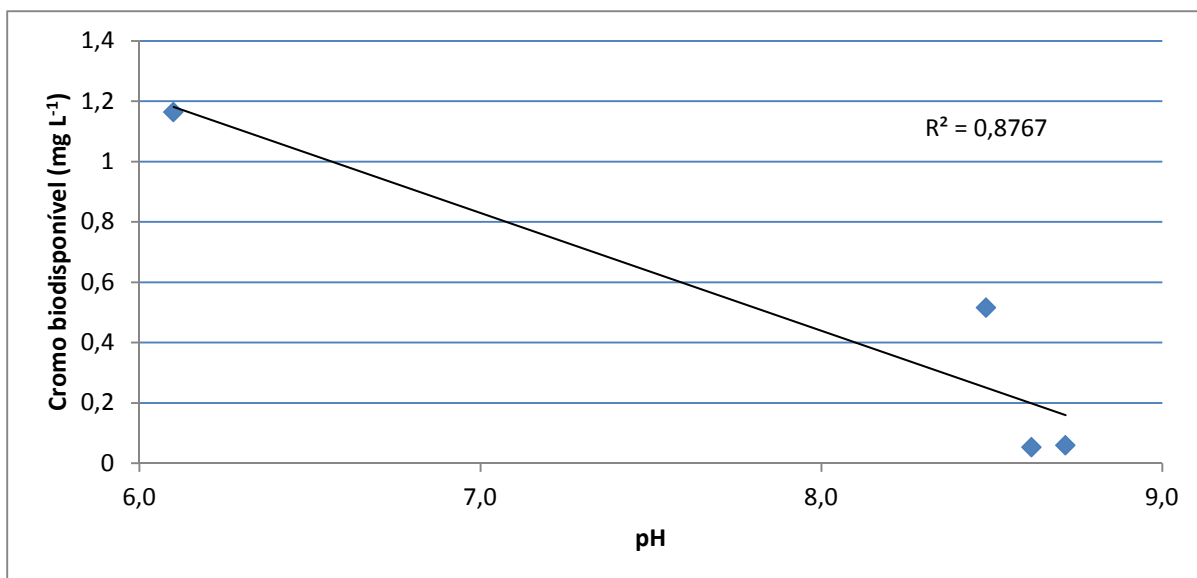


Figura 8 Correlação entre o Cr biodisponível e o pH.

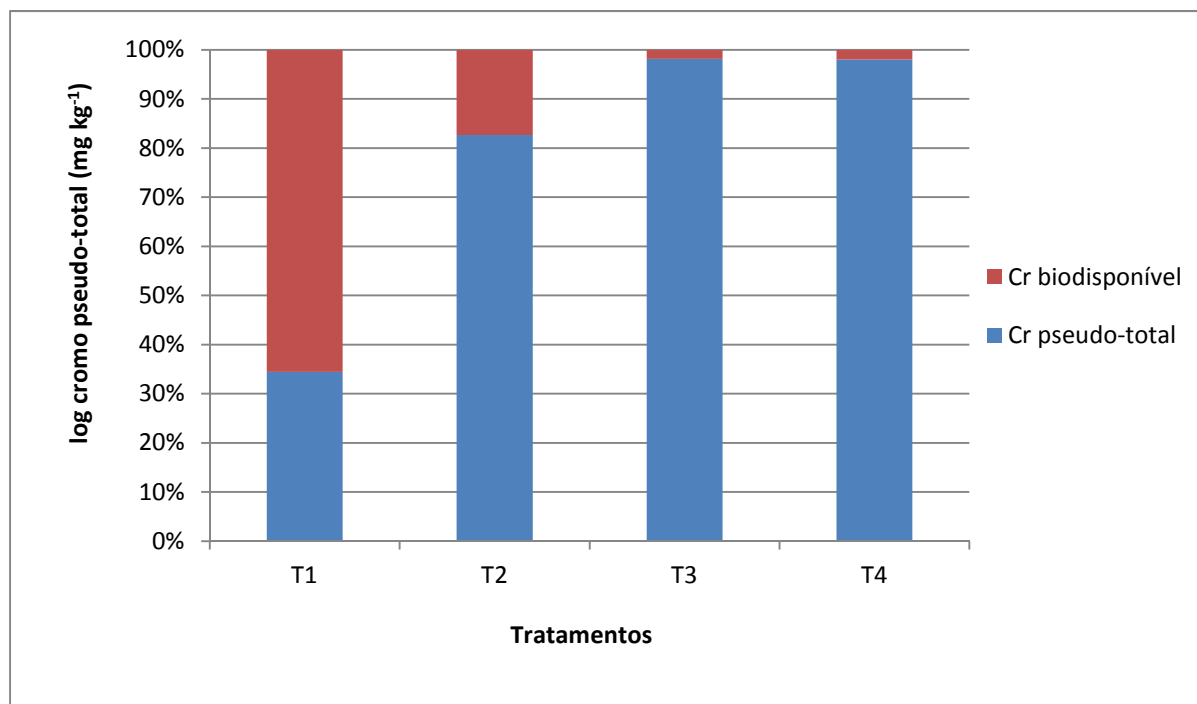


Figura 9 Relação Cromo pseudo-total/Cromo biodisponível

4.4 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUB-SUPERFICIAL

Na camada sub-superficial, os valores do pH, cromo pseudo-total e biodisponível tiveram pouca variação em relação aos resultados obtidos para o solo

in natura, sem adição de lodo de curtume (Tabela 1). Os resultados na camada sub-superficial estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4 Teores de cromo na camada sub-superficial de 20 a 40 cm

Tratamento	pH	Cromo Pseudo-Total	Cromo Biodisponível
		----- mg kg ⁻¹ -----	
T1 ¹	6,30a	0,73a	n.d.
T2	6,86b	1,92b	0,02a
T3	6,93b	1,40b	0,03a
T4	7,29c	6,02c	0,08b
CV(%)	1,01	35,54	29,44

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

n.d. não detectado pelo método

¹Limite de detecção do cromo biodisponível: 0,005 mg L⁻¹

Na camada de 20 a 40 cm, foram determinados menores valores para os atributos avaliados, comparativamente à camada superficial. Observa-se que o teor de cromo pseudo total em todos os tratamentos ficaram comparativamente à camada superficial com valores bem menores. Embora estatisticamente os valores de cromo nos tratamentos T2, T3 e T4 se diferenciem da testemunha, são valores que representam uma pequena fração do cromo adicionado. Com relação ao cromo biodisponível, observa-se que a fração deste em relação ao cromo pseudo total foi de 1% no T2, de 2,1% no T3 e de 1,3% no T4. Nesta camada, pode se observar o efeito do lodo de curtume em promover o aumento do pH.

Nas condições de pH observadas nos tratamentos, a forma precipitada e pouco solúvel e, conseqüentemente, menos móvel do cromo é favorecida (BIANCHIN, 2011).

4.5 TEORES DE CROMO NA CAMADA SUBJACENTE

Com relação ao pH, o efeito de neutralização do lodo no solo não foi observado de forma significativa em profundidade, sendo os valores de pH obtidos para os tratamentos T1, T2, T3 e T4 foram de 6,35; 6,00; 5,93 e 6,06, respectivamente. Na Figura 10 está representado o comportamento do pH em profundidade em função dos tratamentos. Os teores de cromo tanto na forma pseudo-total como biodisponível em todos os tratamentos se mantiveram abaixo dos

limites de detecção dos métodos, ou seja, $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para cromo pseudo-total e cromo biodisponível.

Na Figura 11, estão representados os teores de cromo pseudo-total em função dos tratamentos e profundidade.

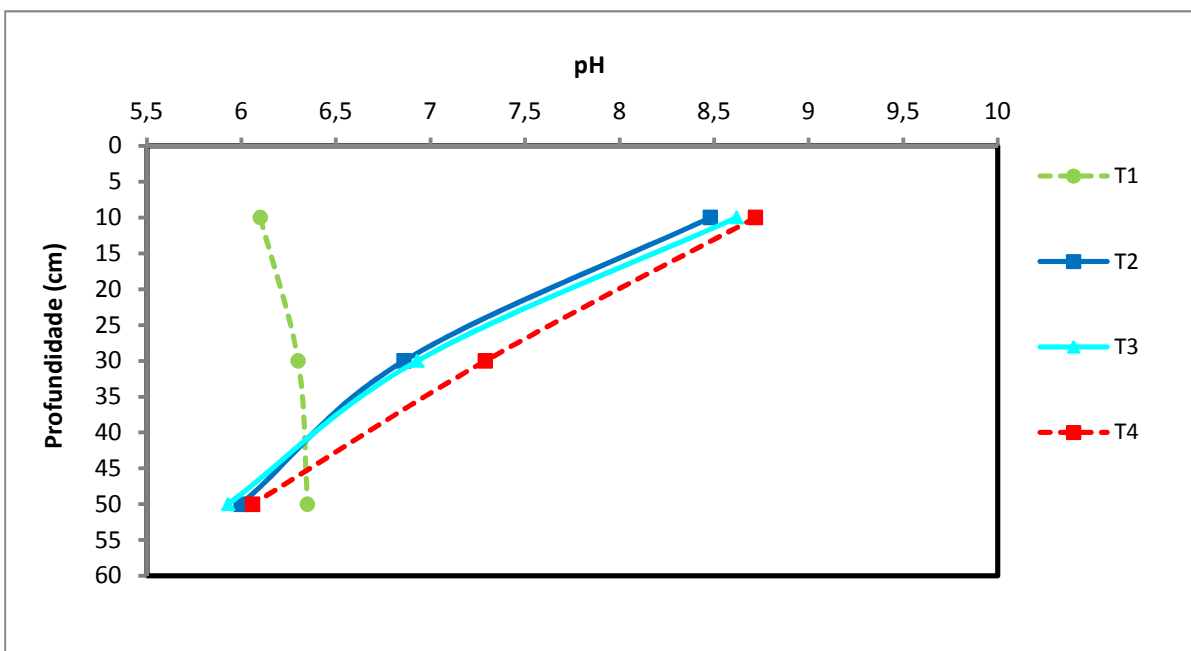


Figura 10 Comportamento do pH em profundidade em função dos tratamentos

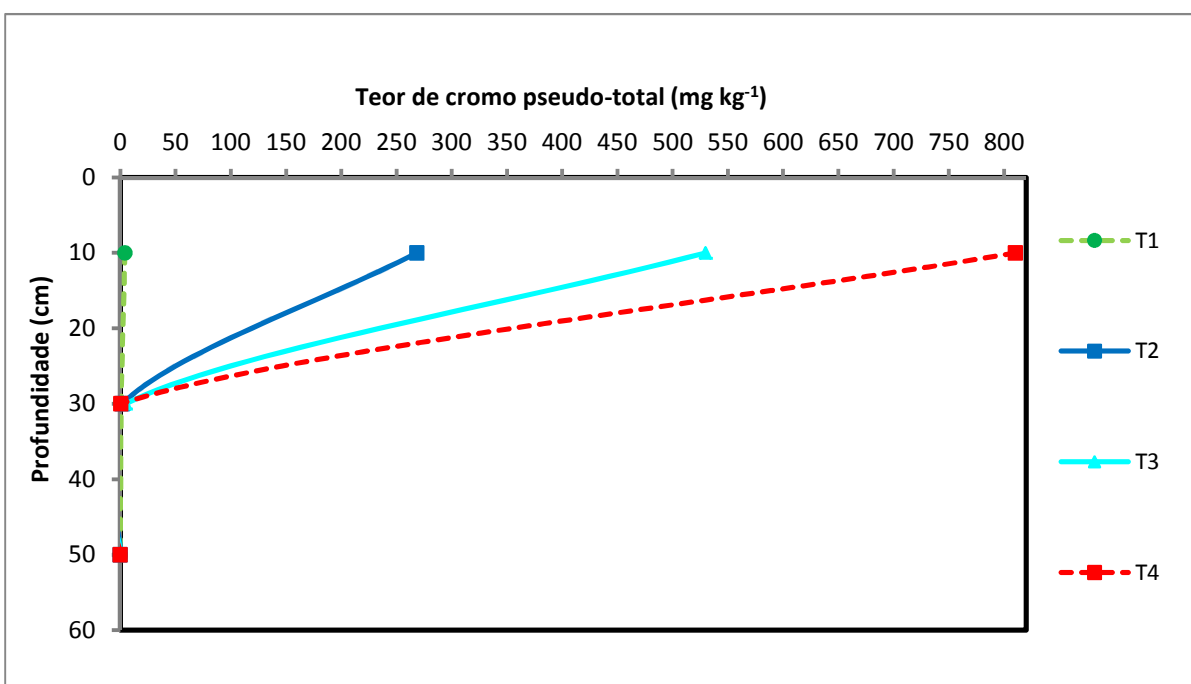


Figura 11 Teor de cromo pseudo-total no solo em função dos tratamentos e profundidade.

Os resultados obtidos são similares com os relatados em estudo de Quadro (2008), onde o cromo permaneceu ligado a constituintes da camada onde foram incorporados os materiais, confirmando sua baixa mobilidade no solo, nas condições experimentais do presente estudo.

Bianchin (2011) em estudo sobre atributos químicos e especiação de cromo em solos com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo, verificou que em nenhum dos tratamentos, a adição dos resíduos mostrou alterações nas concentrações de cromo nas camadas sub-superficiais, indicando a imobilização do metal na camada superficial, onde os resíduos foram incorporados e que a maior parte do cromo adicionado ao solo pelos resíduos encontra-se nas frações orgânica, oxidada e residual, indicando a baixa mobilidade do cromo.

Com isso pode ser avaliar preliminarmente que as condições do meio e do solo utilizado no experimento possuem atributos capazes de reter metais pesados, impedindo que os mesmos tenham mobilidade vertical e descendente pelo perfil do solo.

4.6 TEORES DE CROMO HEXAVALENTE NAS CAMADAS AMOSTRADAS

Não foi detectada a presença de cromo (VI) nas amostras de solo em nenhum dos tratamentos, tanto na camada superficial, como em profundidade. O limite de detecção do método empregado é de 1 mg kg^{-1} .

Em estudos com resíduos de curtume que continham cromo apenas na forma trivalente [Cr(III)], aplicados em outros tipos de solos, não foi observada a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) (SELBACH et al. ,1991; FERREIRA, 1998; KRAY, 2001; KONRAD; CASTILHOS, 2002; MARTINS, 2009; BIANCHIN, 2011).

4.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MILHETO

Na maioria das plantas, o Cr absorvido é acumulado nas raízes juntamente com o Fe(III), sendo pouco translocado para a parte aérea. A concentração de Cr na parte aérea das plantas em muitos casos é cem vezes menor que nas raízes, independente da espécie de Cr utilizada (MARTINS, 2009)

A reação do Cr(III) com proteínas e outros colóides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual quantidades maiores que 85% do Cr(III) permanece na superfície da raiz (MARTINS, 2009).

O cultivo das plantas de milho teve como objetivo uma avaliação preliminar do potencial da espécie como fitorremediadora para solos contaminados com cromo. Os resultados obtidos para os teores de cromo nas raízes e na parte aérea das plantas estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 Teor de cromo nas raízes e parte aérea das plantas de milho

Tratamento	Teor de cromo nas raízes	Teor de cromo na parte aérea
	----- mg kg ⁻¹ -----	
T1	6,35	7,66
T2	1188,62	58,98
T3	4073,33	79,76
T4	4115,45	123,23

No experimento os resultados indicam que 95% do Cr absorvido permaneceram nas raízes, sendo apenas uma pequena fração do mesmo translocada para a parte aérea das plantas.

Conforme estudo realizado por Teixeira (1981), com a aplicação de lodo no solo, foi observada pequena translocação de Cr para a parte aérea na cultura da gramínea azevém. Silva (1989) não observou diferença significativa no teor de cromo em grãos de milho, trigo e arroz cultivados em solos onde foram aplicados 15.320 kg ha⁻¹ de lodo contendo 1,75% de cromo, em relação à testemunha. Castilhos (1998) também observou que a aplicação de lodo de curtume, resíduo de

rebaixadeira e aparas de couro correspondendo à quantidade de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de cromo no solo não provocou alterações nos teores de cromo no tecido e nos grãos de trigo, tecido de alface e em raízes e tecido foliar de rabanete, quando comparados com a testemunha.

No tratamento T4, pode se observar que houve menor produção de massa verde nas plantas, o que indica que, a quantidade de lodo com cromo aplicada podeter sido excessiva. Na equivalência em kg ha^{-1} a dose aplicada no tratamento T4 corresponde a 2.000 kg de cromo. Essa dose foi aplicada com o propósito de forçar um “stress” tanto no solo quanto na planta a fim de verificar os seus efeitos.

Em relação ao teor de cromo biodisponível, embora em valores absolutos relativamente baixos, o mesmo apresenta-se bem correlacionado ($R^2=0,913$) com o teor de cromo absorvido pelas raízes, conforme pode ser observado na Figura 12.

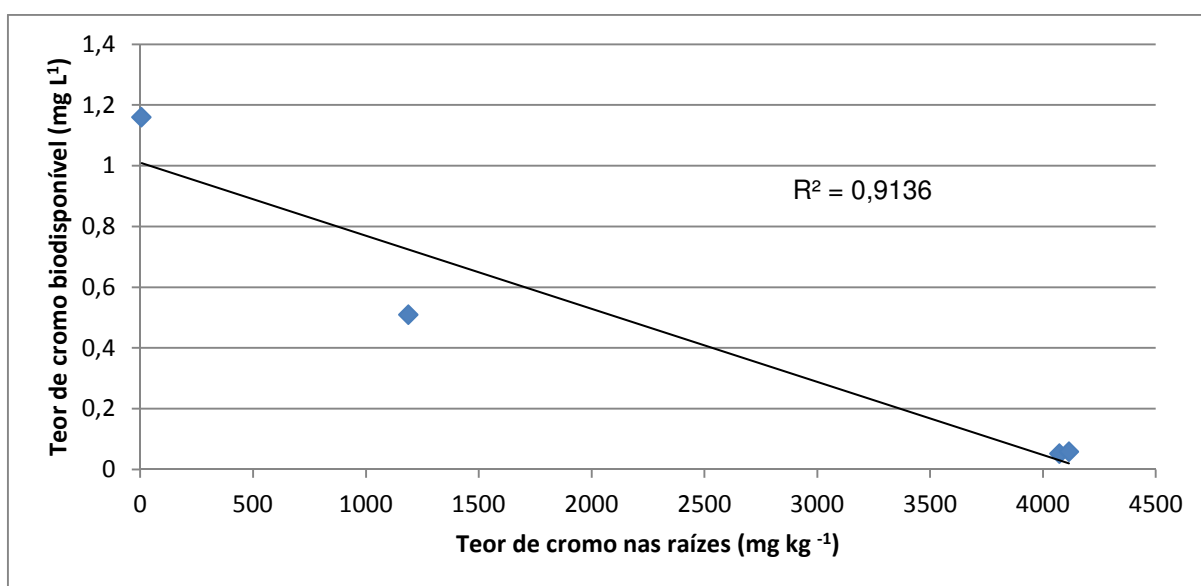


Figura 12 Correlação entre o cromo biodisponível e o teor de cromo absorvido pelas raízes.

Nos resíduos orgânicos de curtume, o Cr está ligado à proteína, sendo insolúvel e indisponível até a liberação para o ambiente para atividade microbiana. Esta liberação do Cr ocorre lentamente no ambiente e, quando a taxa de liberação se assemelha à taxa de formação de hidróxido de cromo, ou a taxa de retenção por adsorção aos óxidos e à matéria orgânica, não há efeito negativo sobre o ambiente. Por este motivo, as aplicações de doses adequadas de lodo de curtume contendo cromo são benéficas às plantas (MARTINS, 2009).

4.8 ECONOMIA NA DESTINAÇÃO LODO PARA AGRICULTURA.

A indústria de couros gera uma quantidade significativa de resíduo, onde 4,5% é constituída de material orgânico eficaz na fertilização e neutralização de solos ácidos (NAKATANI et al., 2011 apud GODECKE; NAIME; RODRIGUES, 2012).

A Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA estabelece, como valor orientador para solos de áreas agrícolas, um teor de 150 mg kg^{-1} de cromo. Em todos os tratamentos exceto no tratamento T1 (testemunha), os limites estabelecidos pela referida resolução, foram extrapolados pelo objetivo do experimento que foi verificar a mobilidade do cromo no perfil do solo e absorção do mesmo pelas raízes das plantas, mesmo em condições de doses excessivas.

Levando em consideração as características do lodo de curtume utilizado neste experimento, com um teor de cromo de 3839 mg kg^{-1} (Tabela 2), no tratamento T2 ($0,5 \text{ t ha}^{-1}$) ao final do período do experimento, foi encontrado um teor de $268,48 \text{ mg kg}^{-1}$ de cromo (Tabela 3).

De forma a manter o limite estabelecido pela resolução CONAMA 420, a dose máxima do lodo em estudo a ser aplicada no solo seria de $0,27 \text{ t ha}^{-1}$. Considerando-se que o custo médio para a disposição do lodo em ARIP é de R\$ $140,00/\text{m}^3$ (cento e quarenta reais por metro cúbico), e que a densidade média do mesmo é de 0,82, essa disposição representaria, considerando-se apenas o custo de disposição em aterro, uma economia de 33% para cada m^3 de lodo gerado.

Considerando uma geração mensal média de 40 m^3 de lodo, a empresa faria uma economia de R\$ 1.848,00 (hum mil oitocentos e quarenta e oito reais) com a disposição final do lodo, além de reduzir sua contribuição para esgotamento da capacidade de recepção de resíduos do ARIP.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na busca por resultados que permitam uma avaliação mais aprofundada sobre o estudo realizado, sugere-se a continuidade do mesmo e para tanto, alguns parâmetros que podem ser estudados em trabalhos futuros são apresentados a seguir:

- Realização de novos experimentos que cubram todo o ciclo vegetativo da cultura.

- Utilização de outros extratores, para avaliação da biodisponibilidade do cromo em solos tratados com resíduos de curtume.

- Avaliar a toxicidade do cromo no solo, sobre a microfauna edáfica.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que a adição do lodo de curtume na camada (0 a 20 cm) superficial do solo elevou o pH do mesmo, podendo ser empregado na agricultura como corretivo da acidez, substituindo a calagem convencional.

Em nenhum dos tratamentos a adição do lodo mostrou alterações nas concentrações de cromo determinadas nas camadas sub-superficiais, indicando a imobilização do metal na camada superficial, onde o resíduo foi incorporado.

Entre os atributos do solo, o pH é um dos fatores determinantes na dinâmica das reações que envolvem o equilíbrio das formas de cromo no ambiente.

Não foi detectada a presença de cromo (VI) nas amostras de solo em nenhum dos tratamentos, tanto na camada superficial, como em profundidade.

O milho apresentou, em uma avaliação preliminar, potencial para ser usado como espécie fitorremediadora para solos contaminados com cromo, pois os resultados indicam que 95% do Cr absorvido permaneceram nas raízes, sendo apenas uma pequena fração do mesmo translocada para a parte aérea das plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABQTIC (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro). **Guia Brasileiro do Couro**. Estância Velha: ABQTIC, 2010.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. **Análise química de solo para metais pesados**. In: ALVAREZ et al. (Ed.) Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa Vol. 2, p. 645-692, 2002.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

ALCANTARA, et al. Mineralização do nitrogênio em solos tratados. 2007. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. vol.42 n°4, Brasília. 2007.

ARAÚJO, A.S.F. **A compostagem do lodo têxtil e seu efeito sobre indicadores biológicos**. 89 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

ARAÚJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; CARVALHO, E.M.S.. Effect of composted textile sludge on growth, nodulation and nitrogen fixation of soybean and cowpea. **Bioresource Technology**, v.97, p. 1028-1032. 2007.

ARAÚJO, F.F. de; GIL, F.C.; TIRITAN, C.S. Lodo de esgoto na fertilidade do solo, nutrição de *Brachiaria decumbens* e na atividade de desidrogenase. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 39, n. 1, p. 1-6, 2009.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **The Science of the Total Environment** vol 264, p. 127-139, 2001

BARTLETT, R.; JAMES, B. R. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 8 n. 11, p. 31-35, 1979.

BARTLETT, R. J., KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, n. 4, p. 379-383, 1976.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo**. 127 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de pernambuco**. 70 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. **Chromium environmental issues**. Milão: Franco Angeli, 1997. 295p.

CANELLAS, L.P. et al. Distribuição da matéria orgânica e característica de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. 2001. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, p.1529-1538, 2001.

CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo**. 160f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C., TEDESCO, M. J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. 1999. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.5, p.228-232, 1999.

CAVALLET, I. E.; SELBACH, P. A.; GIANELLO, C. Concentração de crômio no sistema solo – planta - percolado em função da aplicação de resíduos de curtume em um Argissolo de Estância Velha (RS). **Scientia Agraria**, Curitiba, v.8, n.1, p. 87-93, 2007.

CIAVATTA, C.; SEQUI, P. Evaluation of chromium release during the decomposition of leather meal fertilizers applied to the soil. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 19, p. 7 – 11, 1989.

CLAAS, I.C.; MAIA, R.A.M **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: Senai/RS, 1994.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução n° 375, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <http://4ccr.pgr.mpf.gov.br/institucional/grupos-de-trabalho/gt-aguas/resolucoes-conama-docs/res37506.pdf>>. Acesso em 20 de novembro de 2012.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) **Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 20 de novembro de 2012.

COSTA, C. N. et al Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente In: MEURER, E. J. (Ed.) **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2012. p. 201 – 241.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. & OLIVEIRA, L.C.A; Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, 28:433-437, 2005.

DREISS, S.J. Chromium migration through sludge-treated soils. **Ground Water**, Dublin, v.24, p.312-321, 1986.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry : na integrative approach**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003, 534 p.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. & ANJOS, L.H.C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiras. *Bragantia*, 62:151-59, 2002.

FERREIRA, et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos carboníferos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 755-763, 2003.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Symposium*, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. Resíduos de curtume: estudo das tendências de pesquisa. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 7 p. 1357 – 1378, 2012.

GUTTERRES, M.; Alternativas Para Destinação do Resíduo da Rebaixadeira do Couro *Wet-Blue*. **Revista do Couro**. Estância Velha : ABQTIC, 1996.

KONRAD, E. E.; CASTILHOS, D. D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 257 – 265, 2002.

KRAY, C.H **Efeitos de duas aplicações de resíduos de curtume e carbonífero no solo e nas plantas**. 2001. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

LIU, W., et al. Bioenergetics and DNA alteration of normal human fibroblasts by hexavalent chromium. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 29, p. 58-63, 2010.

MACÊDO, J. A. B. **Águas e águas**. 2 ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004. 976 p.

MAGALHÃES, Márcio Osvaldo Lima. **Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados**. 2008. 58 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

MARQUES, M.O. *O Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura*. In: TSUTIYA, M.T. et al. Eds, *Biossólidos na agricultura*, São Paulo, SP: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002. P. 365-402.

MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couros e resíduos de recurtimento**, 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em

Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MARTINES, A.M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo.** Alexandre Martin Martines. Piracicaba, 2005. 62 p. Dissertação (mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

MATTOS, K.M.C.; MONTEIRO, M.R. **Produção mais limpa no setor de fabricação de artefatos de couro: Panorama e considerações.**2009. *International Workshop Advances in Cleaner Production* São Paulo, Brasil, 2009.

MERTZ, W.E. **Chromium occurrence and function in biological systems.** *Physiology Reviews*, Baltimore, v.49, p.163-239, 1969.

OLIVEIRA, D.Q.L.; et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. 2008. **Revista Brasileira Ciência do Solo.** v.32 p.417-424, 2008.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. 2001. **Revista Scientia Agricola**, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

PINTO FILHO, J. L. O. **Metais pesados em argissolo acinzentado após a utilização de rejeito de mineração como fertilizante para culturas anuais.** 57 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFRSA, Mossoró, 2011.

QUADRO, M.S. **Alterações no solo causadas por aplicações sucessivas de resíduos de curtume e carbonífero e a degradabilidade dos resíduos de curtume,** 2008. 179f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RIBEIRO, E.M.P.; MELLO, P.B.; **A utilização do adubo de resíduos de aparas de couro como fonte de nitrogênio no solo agrícola com ganhos energéticos e ambientais.**2008. XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Rio de Janeiro.2008.

RODRIGUES, A. L. M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: **CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO**, 22. 1993, Porto Alegre. Boletim. Porto Alegre: FEPAM, 1993.14p.

SELBACH, P. A. et al. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. **Revista do Couro**, Estância Velha, v. 17, n. 79, p. 51-62, 1991.

SOBRINHO, et al. Química dos metais pesados no solo. **Química e Mineralogia do Solo**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, parte II – aplicações Viçosa, 2009

SPIER, K.F.; WESTHAUSER, J.B. Aproveitamento de resíduos sólidos curtidos ao cromo. **Revista do Couro**. Estância Velha, Brasil: ABQTIC, 1994.

SPRINGER H. Aproveitamento econômico de resíduos sólidos de curtume. **Revista Tecnicouro**, Novo Hamburgo v.8 n.2 p.24-34, 1986.

STRECK, et al. Solos do Rio Grande do Sul. 2 ed. Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio, 2008.

TEIXEIRA, J. A. O. S. **Descarte de resíduos de curtume no solo**. 1981. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1981.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim Técnico, 5).

TREBIEN, D. O. P. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo**. 1994, 81 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Standards for the use and disposal of sewage sludge**. Washington: EPA. 1996. 751 p. (Code of Federal Regulations, 40, Part 503) - Hill Book Company.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 7196a: chromium, hexavalent (colorimetric)**. Washington: EPA, 1996.